

**JP1994044964A**

**1994-2-18**

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平6-44964

(43)【公開日】

平成6年(1994)2月18日

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成6年(1994)2月18日

**Technical**

(54)【発明の名称】

水素吸蔵電極並びにその製造法

(51)【国際特許分類第5版】

H01M 4/24 J 8520-4K

4/26 J 8520-4K

4/62 C

【請求項の数】

2

【全頁数】

7

**Filing**

【審査請求】

有

(21)【出願番号】

特願平4-179462

(22)【出願日】

平成4年(1992)6月12日

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 44964

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1994 (1994) February 18 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1994 (1994) February 18 days

(54) [Title of Invention]

**HYDROGEN INTERCALATION ELECTRODE AND PRODUCTION METHOD**

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]

H01M 4/24 J 8520-4K

4/26 J 8520-4K

4/62 C

[Number of Claims]

2

[Number of Pages in Document]

7

[Request for Examination]

Possession

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 4 - 179462

(22) [Application Date]

1992 (1992) June 12 days

(71) [Applicant]

**JP1994044964A**

**1994-2-18**

**【識別番号】**

000005382

**【氏名又は名称】**

古河電池株式会社

**【住所又は居所】**

神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番1号

**[Identification Number]**

000005382

**[Name]**

**THE FURUKAWA BATTERY CO., LTD.**

**[Address]**

Kanagawa Prefecture Yokohama City Hodogaya-ku  
Hoshikawa 2-Chome 4-1

**Inventors**

**(72)【発明者】**

**【氏名】**

水野 隆司

**【住所又は居所】**

福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6  
古河電池株式会社いわき事業所内

**(72) [Inventor]**

**[Name]**

Mizuno Takashi

**[Address]**

Inside of Fukushima Prefecture Iwaki City  
Jyobanshimofunao-machi Kuidetsukuri 23 - 6 The Furukawa  
Battery Co., Ltd. Iwaki operations center

**Agents**

**(74)【代理人】**

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】**

北村 和男

**Abstract**

**(57)【要約】**

**【目的】**

充放電サイクル寿命、放電特性などの電池特性を向上し得るアルカリ密閉蓄電池用酸素急増電極を提供する。

**【構成】**

水素吸蔵合金 42~84vol.%、結着材 3~13vol.%、平均粒径 1.3  $\mu$ m 以下の導電材 3~15vol.%、残存気孔 10~30vol.%から成り、且つ熱処理された水素吸蔵電極。

**(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]**

**[Patent Attorney]**

**[Name]**

Kitamura Kazuo

**(57) [Abstract]**

**[Objective]**

charge-discharge cycle lifetime、discharge property or other battery property hydrogen rapid increase electrode for alkali airtightness storage battery which can improve is offered.

**[Constitution]**

hydrogen intercalation electrode, which consists of conductor 3~15 vol%, remains air hole 10~30 vol% of hydrogen storage alloy 42~84 vol%, PVdF binder 3~13 vol%, average particle diameter 1.3  $\mu$ m or less, at same time thermal processing is done

**Claims**

**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】**

水素吸蔵合金 42~84vol.%、結着材 3~13vol.%、導電材 3~15vol.%、残存気孔 10~30vol.%の体積分率から成り、該結着材は、ポリフッ化ビニリデンであり、該導電材の平均粒径は 1.3  $\mu$ m 以下であり、且つ熱処理されて成る水素吸蔵電

**[Claim(s)]**

**[Claim 1]**

hydrogen intercalation electrode, which consists of volume fraction of hydrogen storage alloy 42~84 vol%, binder 3~13 vol%, conductor 3~15 vol%, remains air hole 10~30 vol%, as for said binder, with polyvinylidene fluoride, as for average particle diameter of said conductor with 1.3  $\mu$ m or less, at

極。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の水素吸蔵電極の製造において、結着材としてポリフッ化ビニリデンを用い電極成形体を作製し、これを真空中または不活性ガス雰囲気中で約 160~約 200 deg C の範囲で熱処理することを特徴とする水素吸蔵電極の製造法。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、アルカリ密閉蓄電池の負極として用いる水素吸蔵電極並びにその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、負極活物質として水素を利用するアルカリ密閉蓄電池の負極として、水素を吸蔵・放出できる水素吸蔵合金を主体とする水素吸蔵電極は公知である。

該水素吸蔵電極の製造は、水素吸蔵合金粉末を主体とし、これに結着材として PTFE 粉末や PE 粉末を混ぜて加熱溶融により、或いは未焼成 PTFE 粉末を繊維化してその結着材のネットワークで該合金粉末を結着して、その脱落を防止することが行われている。

この場合、Ni 粉などの導電材を混合し、電極の導電性を増大したり、CMC などの増粘材を混合して混合物をスラリー化して、これを多孔導電基板に塗布、乾燥、圧延成形し、次でその電極成形体を真空中で熱処理することにより水素吸蔵電極を製造することが一般である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし乍ら、上記従来の各種の製造で作られた水素吸蔵電極は、蓄電池の負極として使用し、アルカリ電解液中で充放電を繰り返すうちに水素吸蔵合金は微粉化し、電極から脱落することが防止できない。

same time thermal processing being done, becomes

[Claim 2]

At time of producing hydrogen intercalation electrode which is stated in Claim 1, as binder production method. of hydrogen intercalation electrode where it produces molded electrode making use of polyvinylidene fluoride, this in vacuum or in inert gas atmosphere approximately the thermal processing does in range of 160 - approximately 200 deg C and makes feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

this invention regards hydrogen intercalation electrode and production method which it uses as negative electrode of alkali airtightness storage battery.

[0002]

[Prior Art]

Until recently, as negative electrode of alkali airtightness storage battery which utilizes hydrogen as negative electrode active material, hydrogen intercalation electrode which designates hydrogen storage alloy which intercalation-deintercalation it is possible hydrogen as main component is public knowledge.

Production of said hydrogen intercalation electrode designates hydrogen-intercalating alloy powder as main component, in this mixing PTFE powder and PE powder as binder, or fibrillation doing the unsintered PTFE powder, with heating and melting, binding does said alloy powder with network of the binder, prevents flaking is done.

In this case, mixing Ni powder or other conductor, increasing electrical conductivity of electrode, mixing CMC or other thickener slurring doing mixture, this application, drying and the rolling it forms in porous conductive substrate, it is next and hydrogen intercalation electrode it is produced it is general molded electrode by thermal processing doing in the vacuum.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention]

But, you use hydrogen intercalation electrode which was made with above-mentioned conventional various production, as negative electrode of storage battery, while repeating the charge-discharge in alkali electrolyte solution, fine powdering you do hydrogen storage alloy, flaking it does from electrode, it cannot prevent.

その結果、電池容量の低下を招くと共に、微粉化の影響による電極の機械的強度及び導電性の低下が著しく、長期に極板容量を維持することが困難であった。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、従来の上記の水素吸蔵電極の不都合を解消し、充放電サイクル寿命の向上、容量維持率の向上などをもたらす水素吸蔵電極を提供するもので、水素吸蔵合金 42~84vol.%、結着材 3~13vol.%、導電材 3~15vol.%、残存気孔 10~30vol.%の体積分率から成り、該結着材は、ポリフッ化ビニリデンであり、該導電材の平均粒径は 1.3  $\mu$ m 以下であり、且つ熱処理されて成る。

【0005】

【作用】

本発明の水素吸蔵電極の構成を、水素吸蔵合金 42~84vol.%の範囲、結着材 3~13vol.%の範囲及び導電材 3~15vol.%の範囲及び残存気孔 10~30vol.%の範囲とし、且つ該結着材として、ポリフッ化ビニリデンを用い、該導電材の平均粒径は 1.3  $\mu$ m 以下とし、且つ熱処理することにより、後記に明らかにするように、水素吸蔵合金粉末の脱落が防止され、且つ充放電サイクル寿命、容量維持率が大きい而も電池内圧を低く抑えることができる電極が得られる。

上記の本発明の水素吸蔵電極の製造において、結着材としてポリフッ化ビニリデンを用い、真空中又は不活性ガス雰囲気中で約 160~約 200 deg C で、即ち該結着材粒子を溶融又は溶融に近い状態として相互に結着してネットワークを形成し、このネットワークにより、表面を導電材微粒子で被覆された無数の合金粒子を強固に、且つその体積の膨脹収縮に順応し得るように結着保持し得られ、アルカリ電解液中でも長時間その結着ネットワークが初期の状態を維持できるので、合金粒子の脱落を良好に防止でき、充放電サイクル寿命が長く、容量維持率を向上するに有効である。

【0006】

【実施例】

As a result, as decrease of battery capacity is caused, with influence of the fine powdering mechanical strength of electrode and decrease of electrical conductivity were considerable, maintain pole plate capacity difficult in long period.

【0004】

[Means to Solve the Problems]

this invention cancels undesirable of conventional above-mentioned hydrogen intercalation electrode, being something which offers hydrogen intercalation electrode which brings improvement of the charge-discharge cycle lifetime and improvement etc of capacity retention, consists of volume fraction of hydrogen storage alloy 42~84 vol%, binder 3~13 vol%, conductor 3~15 vol%, remains air hole 10~30 vol%, as for said binder, with polyvinylidene fluoride, as for the average particle diameter of said conductor with 1.3  $\mu$ m or less, at same time thermal processing being done, becomes.

【0005】

[Working Principle]

configuration of hydrogen intercalation electrode of this invention, is designated as range of the hydrogen storage alloy 42~84 vol%, range of binder 3~13 vol% and range of conductor 3~15 vol% and range of the remains air hole 10~30 vol%, average particle diameter of said conductor makes 1.3  $\mu$ m or less at same time as said binder, making use of polyvinylidene fluoride, in order in postscript to make clear at same time by thermal processing doing, flaking of hydrogen-intercalating alloy powder is prevented, At same time electrode which where charge-discharge cycle lifetime, capacity retention is large holds down battery internal voltage low and is possible is acquired.

Making use of polyvinylidene fluoride at time of producing hydrogen intercalation electrode of the above-mentioned this invention, as binder, approximately with 160 -approximately 200 deg C, binding doing mutually in vacuum or in inert gas atmosphere namely said binder particle as state which is close to melting or melting, innumerable alloy particle which forms network, with this network, surface with conductor microparticle sheath is done firmly, At same time in order to be possible to adjust to expansion and contraction of the volume, binding to keep, to be acquired, because binding network of the lengthy can maintain state of initial stage even in alkali electrolyte solution, be able to prevent flaking of alloy particle satisfactorily, charge-discharge cycle lifetime is long, capacity retention improves effective.

【0006】

[Working Example(s)]

本発明の水素吸蔵電極並びにその製造法の実施例を次に説明する。

本発明の水素吸蔵電極の製造に用いられる水素吸蔵合金としては、MmNi 系合金その他公知の各種の合金組成のもので良い。

該合金の配合量が 42vol.%未満であるときは、所定の容量が得られず、84vol.%を越える場合は、結着材、導電材等の量が相対的に減り、合金粒子の保持が不十分となり、導電性も低下し、所定の電極が得られない。

結着材として使用する特にポリフッ化ビニリデン(PVdF)は、耐アルカリ電解液性であり、而も加熱温度が約 160~約 200 deg C と低くてすみ、熔融温度が 350 deg C 前後と非常に高い加熱温度と特別の処理炉を要求するポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に比し有利である。

かかる結着材粉末粒子の相互の結着により、合金粒子相互を強固に結着し、而も合金体積の膨脹収縮に対応する追従性を有する結着ネットワークを生成する点で有利である。

加熱温度が約 160 deg C より低い場合は、結着材粒子は互いに結着せず、合金粒子を充分に保持できない。

約 200 deg C より高い場合は、その合金表面の不活性化が起こり易く好ましくない。

導電材としては、カーボニルニッケル粉末など電気伝導性の良いものが好ましく、その平均粒径は、後記に明かなように、1.3  $\mu$ m より大きい場合は、合金粒子間に侵入し難く、合金表面を良好に被覆し難く、電極の利用率が低下する。

増粘材は、スラリー状混合物を作製する場合には必要であり、その材料としては CMC、MC、PVA など公知の任意の種類のもので使用できる。

かくして、所望の水素吸蔵合金粉末、PVdF 粉末、CMC などの増粘材を適当な量の水または有機溶剤と共に混合した所定の粘性をもつスラリーを調製し、これをニッケル多孔シートなどの導電多孔基板の両面に適当な厚さに塗布し、乾燥し、圧延し、その電極成形体を作製した後、これを加熱炉に入れ、真空中または窒素などの不活性ガス雰囲気中で、約 160~約 200 deg C の温度で所要時間加熱して、残存気孔は

hydrogen intercalation electrode of this invention and Working Example of production method are explained next.

MmNi based alloy in addition it is good being something of various alloy composition of public knowledge as hydrogen storage alloy which is used for the production of hydrogen intercalation electrode of this invention.

When compounded amount of said alloy is under 42 vol%, predetermined capacity is not acquired, when it exceeds 84 vol%, binder, conductor or other quantity decreases relatively, retention of alloy particle becomes unsatisfactory, also electrical conductivity decreases, predetermined electrode is not acquired.

Especially polyvinylidene fluoride (PVdF) which you use as binder, with resistance to alkaline electrolyte solution, and heating temperature approximately 160 - approximately 200 deg C may be below, melt temperature approximately 350 deg C and compares to polytetrafluoroethylene (PTFE) which requires extremely high heating temperature and special treatment furnace and it is profitable.

With mutual binding of this binder powder particle, alloy interparticle binding is made firm, it is profitable in point which forms binding network which possesses conforming behavior where also and corresponds to expansion and contraction of alloy volume.

When heating temperature is lower than approximately 160 deg C, binder particle does not do binding mutually, cannot keep alloy particle in satisfactory.

Approximately when it is higher than 200 deg C, inactivation of alloy surface to happen is not desirable easily.

As conductor, those where such as carbonyl nickel powder electrical conductivity is good are desirable, average particle diameter, in order to be clear in postscript, when it is larger than 1.3  $\mu$ m, is difficult to invade between alloy particle, satisfactorily sheath to do alloy surface is difficult, utilization factor of electrode decreases.

When slurry mixture is produced, being necessary, those of kind of the option of public knowledge such as CMC, MC, PVA can use thickener, as material.

This way, to manufacture slurry which has predetermined viscosity which with the water or organic solvent of suitable quantity mixes desired hydrogen-intercalating alloy powder, PVdF powder, CMC or other thickener this in both surfaces of the nickel porous sheet or other conduction porous substrate application do in suitable thickness, dry, rolling do, after producing molded electrode, to insert this in furnace, in vacuum or in nitrogen or other inert gas atmosphere, Approximately 160 - Approximately time required heating

10~30vol.%をもつ本発明の水素吸蔵電極を製造する。

残存気孔 10vol.%未満の場合は、電極のガス吸収が悪くなり、30vol.%を超える場合は、活物質の脱落が生じ易くなり、高い容量が出ない。

【0007】

更に本発明の実施例につき詳述する。

MmNi<sub>3.5</sub>Co<sub>1.0</sub>Al<sub>0.5</sub> から成る水素吸蔵合金を機械的に粉砕して得られたその合金粉末と、結着材としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)粉末と、導電材として、平均粒径 1.3 μm のカーボニルニッケル粉末とを下記表 1 の割合で配合し、これに増粘材として CMC の 1%水溶液を所定量加え、攪拌して均一に混合して得られた夫々のスラリーをニッケル多孔シートの両面に塗布、乾燥、圧延して水素吸蔵電極板を成形し、この成形板を加熱炉に入れ、真空雰囲気下で、約 160~約 200 deg C の範囲の温度で、例えば 170 deg C で 2 時間熱処理した。

かくして、夫々の水素吸蔵電極 A~Q を製造した。

また、比較のため、結着材として前記の PVdF 粉末に代えてポリエチレン(PE)粉末を配合した以外は、前記と同じ製造法により電極 R を製造した。

また、結着材として前記の PVdF 粉末に代えてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粉末を配合し、増粘材として CMC を添加しないで、混合 PTFE を繊維化して含む混合物を、該ニッケル多孔シートの上に加圧結着して電極を成形し、前記の熱処理をしない電極 S を製造した。

更にまた、導電材として前記の平均粒径 1.3 μm のカーボニルニッケル粉末に代えて、平均粒径 2.8 μm のカーボニルニッケルを配合した以外は、前記と同じ製造法により電極 T を製造した。

夫々の電極 A~T の残存気孔は表 1 に示す通りであった。

【0008】

【表 1】

with temperature of 200 deg C, remains air hole produces hydrogen intercalation electrode of this invention which has 10 - 30 vol%.

When it is under remains air hole 10 vol%, gas absorption of electrode is bad either, when it exceeds 30 vol%, capacity which flaking of the active substance is easy to occur or, is high does not come out.

[0007]

Furthermore you detail concerning Working Example of this invention.

Pulverizing hydrogen storage alloy which consists of MmNi<sub>3.5</sub>Co<sub>1.0</sub>Al<sub>0.5</sub> in mechanical, to combine carbonyl nickel powder of average particle diameter 1.3 μm at ratio of the below-mentioned Table 1 as polyvinylidene fluoride (PVdF) powder and conductor as alloy powder and binder which it acquires, in this as thickener 1% aqueous solution of the CMC predetermined amount adding, Agitating, mixing to uniform, application, drying and rolling doing the slurry of respectively which it acquires in both surfaces of nickel porous sheet, the hydrogen intercalation electrode plate it formed, inserted this molded sheet in furnace, under vacuum atmosphere, approximately with temperature of range of 160 - approximately 200 deg C, 2 hours thermal processing did with for example 170 deg C.

This way, hydrogen intercalation electrode A~Q of respectively was produced.

In addition, for comparing, replacing to aforementioned PVdF powder as binder, other than combining polyethylene (PE) powder, it produced the electrode R with same production method as description above.

In addition, replacing to aforementioned PVdF powder as binder, it combined polytetrafluoroethylene (PTFE) powder, not adding CMC as thickener, the fibrillation doing mixed PTFE, compressed binding doing mixture which it includes, in both surfaces of said nickel porous sheet, electrode it formed, it produced electrode S which does not do aforementioned thermal processing.

Furthermore replacing to carbonyl nickel powder of aforementioned average particle diameter 1.3 μm and, as conductor, other than combining carbonyl nickel of the average particle diameter 2.8 μm, it produced electrode T with same production method as description above.

Remains air hole of electrode A~T of respectively was as shown in Table 1.

[0008]

[Table 1]

[0009]

上記の電極 A~T の夫々を負極とし、ニッケル極板を正極とし、これらの間に厚さ 0.18mm のナイロンセパレータを介在させて積層巻回して、巻回極板群とし、これを常法によりニッケルメッキを施した鉄製缶に挿入し、気密に施蓋し、所定のアルカリ電解液を注入、封口して円筒形密閉蓄電池を製造した。

尚、該正極板は、水酸化ニッケル粉末とカーボニルニッケル粉末とを混合し、更に 1.2%CMC 水溶液を加えペースト状としたものを、発泡ニッケル基板に充填し、乾燥、圧延成形を行い製造したものである。

このようにして電極 A~T を負極として用いて製造した上記の対応する蓄電池を以下 A~T 電池と称する。

[0010]

これら A~T 電池について、下記のように充放電サイクル試験、内圧試験、率別放電試験を行った。

A~T 電池は、定格 AA-Type の 1100 とする。

[0011]

1) 充放電サイクル試験: 充放電サイクル試験は、1100mA で 75 分充電し、終止電圧を 1V として 1100mA で放電した。

温度は室温とした。

その結果を図 1 に示す。

図 1 から明らかなように、A~K 電池は、充放電サイクルの進行に伴い、その容量低下は極めて小さかったが、これに対し、L~T 電池では、容量低下が増大した。

この原因は、表 1 に徴し明らかなように、L 電池の負極 L のように結着材の配合量が少なすぎたり、R 電池の負極 R や、S 電池の負極 S のように、結着材の配合量は充分であっても、PVdF でなく、加熱溶融された PE や未加熱の繊維化された PTFE では、水素吸蔵合金の微粉化により合金粉の電極からの脱落が容易に起こり、電極の機械的強度及び導電性の低下をもたらすことによると考えられ、また逆に、M 電池の負極 M の如く、結着材の配合量が多すぎると負極の分極特性が悪くなり、又利用率も低下すると考えられ、L 電池の負極 L の如く、導電材が少なすぎる場合は、導電性が悪く、利用寿命が低下し、逆に O 電池の負極 O の如く導電材が多すぎる場

[0009]

Designating respectively of above-mentioned electrode A~T as negative electrode, designating nickel electrode board as positive electrode, nylon separator of thickness 0.18 mm lying between at these time and laminate winding, making winding electrode set, this inserting in iron can which administers nickel plating, with conventional method covering doing in airtight, filling and sealing predetermined alkali electrolyte solution it produced cylindrical airtightness storage battery.

Furthermore it is something which said positive electrode plate mixes nickel hydroxide powder and the carbonyl nickel powder, those which are made paste furthermore including 1.2%CMC aqueous solution, is filled in foamed nickel substrate, dries and, forms rolling produces.

This way storage battery to which description above which produces the electrode A~T as negative electrode using corresponds is named or less A~T battery.

[0010]

Concerning these A~T battery, as description below charge-discharge cycle test, internal pressure it tested and discharge test classified by ratio.

A~T battery makes 1,100 of rating AA-Type.

[0011]

1) 75 min it charged charge-discharge cycle test: charge-discharge cycle test, with 1,100 mA, it discharged with 1,100 mA with end voltage as 1 V.

temperature made room temperature.

Result is shown in Figure 1.

As been clear from Figure 1, A~K battery capacity decrease quite was small attendant upon advance of charge-discharge cycle, but with L~T battery, capacity decrease increased vis-a-vis this.

Collection/symbol it does this cause, in Table 1 and way it is clear, like negative electrode L of L battery compounded amount of binder is too little, like negative electrode S of negative electrode R and S battery of R battery, as for compounded amount of binder even with satisfactory, not to be a PVdF, the heating and melting fibrillation of PE and unheated which are done with the PTFE which is done, As though flaking from electrode of alloy powder happens easily with fine powdering of hydrogen storage alloy, is thought with mechanical strength of electrode and the thing which brings decrease of electrical conductivity, in addition conversely, it is a negative electrode M of M battery, when compounded amount of binder is many, the polarization characteristic of negative electrode becomes bad, as though it

合は、これに比例して効果が更に向上することが認められず、何故か、サイクル寿命の低下をもたらし、またP電池の負極Pの如く残存気孔が著しく低い場合は、ガス吸収性に劣り、良好な充放電特性を維持できず容易に劣化するものと考えられ、逆にQ電池の負極Qの如く、残存気孔が高すぎると、合金の脱落が生じ易く、急激に利用率が低下する傾向があり、T電池の負極Tの如く、同じ配合比率でも、導電材の粒径が大きすぎると、導電性に悪影響を及ぼし利用率が低下する傾向があると考えられる。

これに対し、A~K電池の負極A~Kの如き水素吸蔵合金、結着材、導電材組成比及び残存気孔の比率であり、且つ結着材としてPVdFを使用し、導電材の平均粒径が表1に示し、且つ熱処理された場合は、結着材の溶融粒子相互の結着により生成するネットワークが、合金の微粉化による脱落を抑え、且つ電極の機械的強度の増大をもたらす、導電材の微粒子は合金粒子の表面にメッキのように付着して良好な導電性による良好な利用率をもたらす、その残存気孔の比率は、良好なガス吸収性、電極中への電解液の良好な浸透拡散と、これに伴い良好な水素の吸蔵・放出をもたらす、その結果、図1のように、充放電サイクルの進行によっても容量低下は極めて小さく、初期と殆ど同じ高い容量を維持するものと思われる。

2)内圧試験:内圧試験は、充電を1100mAで4.5時間、終止電圧1Vとして220mAで放電した。

温度は20 deg Cとした。

その結果を表2に示す。

[0012]

[表2]

[0013]

表2から明らかなように、A~K電池の内圧は全て著しく低かった。

is thought in addition that also utilization factor decreases, it is a negative electrode L of L battery, When conductor is too little, as though electrical conductivity is bad, utilization life decreases, it is a negative electrode O of O battery conversely, when conductor is many, being proportionate to this, furthermore it improves not be able to recognize effect, as though why, decrease of cycle lifetime is brought, in addition it is a negative electrode P of P battery, when remains air hole is low considerably, Being inferior to gas absorption characteristic, as though it cannot maintain satisfactory charge-discharge quality and it is thought thing which deteriorates easily, it is a negative electrode Q of Q battery conversely, when there remains air hole is too high, flaking of alloy is easy to occur, although there is a tendency where utilization factor decreases suddenly, it is a negative electrode T of T battery, even with same mixing ratio, when particle diameter of the conductor is too large, It causes adverse effect to electrical conductivity and it is thought that there is a tendency where utilization factor decreases.

Vis-a-vis this, when with ratio of hydrogen storage alloy, binder, conductor composition ratio and remains air hole like negative electrode A~K of A~K battery, PVdF is used at same time as the binder, average particle diameter of conductor shows in Table 1, at same time the thermal processing is done, network which is formed with molten particle mutual binding of binder, with fine powdering of alloy flaking holding down, At same time to bring increase of mechanical strength of electrode, the microparticle of conductor in surface of alloy particle like plating depositing, to bring satisfactory utilization factor with satisfactory electrical conductivity, as for ratio of remains air hole, satisfactory gas absorption characteristic, satisfactory permeation scattering of electrolyte solution to in electrode attendant and, upon this intercalation-deintercalation of satisfactory hydrogen bringing, As a result, like Figure 1, capacity decrease quite is small even with advance of charge-discharge cycle, as initial stage is thought as thing which the almost maintains same high capacity.

2) internal pressure test: internal pressure test charge with 1,100 mA discharged with 220 mA as 4.5 hours, end voltage 1V.

temperature made 20 deg C.

Result is shown in Table 2.

[0012]

[Table 2]

[0013]

As been clear from Table 2, internal pressure of A~K battery all was low considerably.



これに対し、L~T 電池は、かゝる大電流で過充電してもその内圧は著しく高かった。

これら電池の内圧の差は、表 1 に示す電極の各構成部材の配合量の相異、結着材の相異、導電材の相異、熱処理の有無などに依存して水素吸蔵合金の水素の吸蔵・放出の性能、充放電性能、導電材による導電性、結着性、ガス吸収性などの優劣を生ずるものであると思われる。

3) 率別放電試験: 率別放電試験は、充電を 220mA で 7.5 時間、終止電圧を 1V として 220mA (0.2C)、1650mA (1.5C)、3300mA (3.0C) の 3 種の電流で放電した。

温度は 20 deg C とした。

その結果を表 3 に示す。

[0014]

[表 3]

[0015]

表 3 から明らかなように、A~K 電池は L~T 電池に比し、放電電流を大きくしても、その放電特性の低下率は低く、大きい放電特性を維持することが分かる。

[0016]

このように、A~K 電池は、上記の充放電サイクル試験、内圧試験及び率別放電試験のいずれも良好であった。

そこで、その電極 A~K の構成を更に種々試験研究した所、その構成は、水素吸蔵合金は 42~84vol.%, PVdF 結着材は 3~13vol.%, 導電材は 3~15vol.%, 残存気孔 10~30vol.%, 導電材は平均粒径 1.3  $\mu$ m 以下であること、その電極の製造法において、約 160~約 200 deg C で該電極形成体を真空または不活性雰囲気下で熱処理することにより得られる水素吸蔵電極である限り、上記のような夫々の優れたサイクル寿命、放電特性、内圧低下特性が得られることを確認した。

[0017]

[発明の効果]

このように本発明によるときは、水素吸蔵電極を水素吸蔵合金 42~84vol.%, PVdF 結着材

Vis-a-vis this, as for L~T battery, overcharging doing with this large current, as for internal pressure it was high considerably.

Difference of internal pressure of these battery depending on difference of compounded amount of each constituting component of electrode which is shown in Table 1, the difference of binder, difference of conductor and presence or absence etc of thermal processing is thought that it is something which causes electrical conductivity, binding property, gas absorption characteristic or other superiority or inferiority with performance, charge-discharge performance, conductor of the intercalation-deintercalation of hydrogen of hydrogen storage alloy.

3) discharge test of classified by discharge test: ratio classified by ratio, charge with 220 mA 220 mA (0.2 C), 1650 mA (1.5 C), discharged with current of 3 kinds of 3300 mA (3.0 C) with 7.5 hours, end voltage as 1 V.

temperature made 20 deg C.

Result is shown in Table 3 \*

[0014]

[Table 3]

[0015]

As been clear from Table 3, it compares A~K battery to L~T battery, enlarges discharge current, maintains discharge property where decrease of discharge property is low, is large understands.

[0016]

This way, A~K battery in each case of above-mentioned charge-discharge cycle test, internal pressure test and the discharge test classified by ratio was satisfactory.

Then, when furthermore various it tests researches configuration of the electrode A~K, as for configuration, as for hydrogen storage alloy as for 42 - 84 vol%, PVdF binder as for 3 - 13 vol%, conductor as for 3 - 15 vol%, remains air hole 10~30 vol%, conductor it is a average particle diameter 1.3  $\mu$ m or less, in production method of electrode, Approximately 160 - Approximately, if it is a hydrogen intercalation electrode which is acquired with 200 deg C said electrode formation body by thermal processing doing under vacuum or inert atmosphere, as description above cycle lifetime, discharge property, internal pressure decrease characteristic where the respectively is superior is acquired verified.

[0017]

[Effects of the Invention]

This way when with this invention hydrogen intercalation electrode configuration it does time, with conductor 3~15

3~13vol.%、平均粒径 1.5  $\mu$ m 以下の導電材 3~15vol.%、残存気孔 10~30vol.%で構成し、その製造において、その電極成形体を約 160~約 200 deg C で真空中又は不活性ガス雰囲気中で熱処理するときは、比較的製造容易且つ安価で而も充放電サイクル寿命、放電特性の優れた電池容量低下の小さいアルカリ密閉蓄電池用負極をもたらす。

vol%, remains air hole 10~30 vol% of hydrogen storage alloy 42~84 vol%, PVdF binder 3~13 vol%, average particle diameter 1.5  $\mu$ m or less, molded electrode approximately with 160 - approximately 200 deg C thermal processing doing in vacuum or in inert gas atmosphere at time of producing, Relatively negative electrode for alkali airtightness storage battery where battery capacity decrease where 而 charge-discharge cycle lifetime, discharge property is superior in production easy and the inexpensive is small is brought.

【図面の簡単な説明】

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

【図 1】

[Figure 1]

本発明の水素吸蔵電極の充放電サイクル特性を比較例と共に示すグラフである。

It is a graph which with Comparative Example shows charge-discharge cycle property of hydrogen intercalation electrode of the this invention.

【表 1】

{Table 1 }

(単位vol. %)

	水素吸蔵合金	結着材	導電材	残存気孔
電極A	6 9	3	8	2 0
電極B	6 7	5	8	2 0
電極C	6 4	8	8	2 0
電極D	6 1	1 1	8	2 0
電極E	5 9	1 3	8	2 0
電極F	6 9	8	3	2 0
電極G	6 7	8	5	2 0
電極H	6 1	8	1 1	2 0
電極I	5 7	8	1 5	2 0
電極J	7 4	8	8	1 0
電極K	6 9	8	8	1 5
電極L	7 1	1	8	2 0
電極M	5 7	1 5	8	2 0
電極N	7 1	8	1	2 0
電極O	5 4	8	1 8	2 0
電極P	7 9	8	8	5
電極Q	4 9	8	8	3 5
電極R	6 4	8	8	2 0
電極S	6 4	8	8	2 0
電極T	6 4	8	8	2 0

【表 2】

{Table 2 }

	内圧 (Kgf/cm <sup>2</sup> )		内圧 (Kgf/cm <sup>2</sup> )
A電池	5. 2	L電池	15. 1
B電池	5. 1	M電池	25. 3
C電池	4. 8	N電池	11. 2
D電池	6. 5	O電池	13. 6
E電池	8. 0	P電池	21. 0
F電池	5. 5	Q電池	30. 2
G電池	5. 0	R電池	16. 7
H電池	6. 9	S電池	14. 4
I電池	7. 0	T電池	13. 2
J電池	7. 5		
K電池	5. 8		

【表3】

{Table 3 }

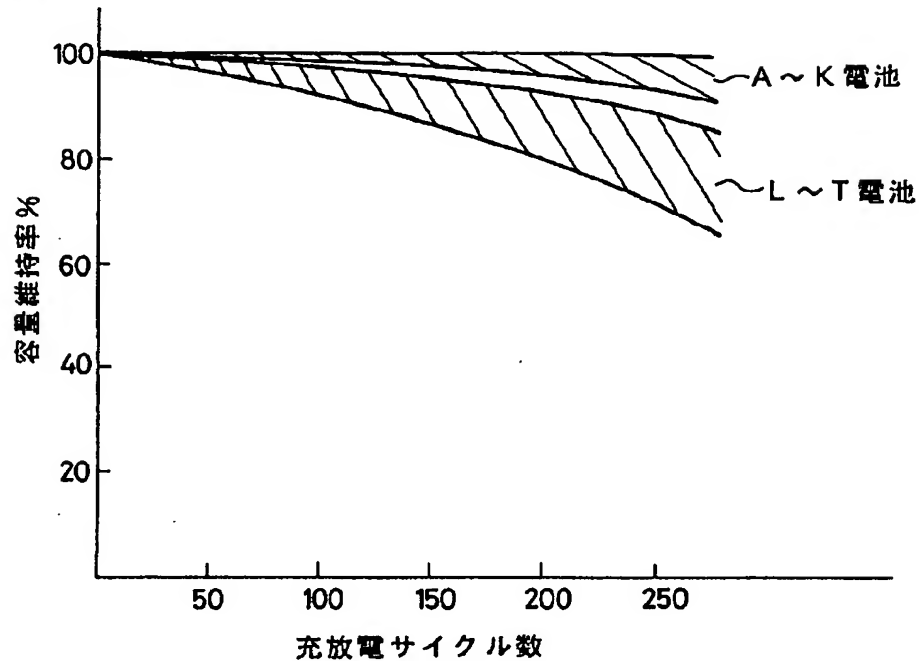
(単位mAh )

	0. 2 C	1. 5 C	3. 0 C
A電池	1198	1078	982
B電池	1190	1055	975
C電池	1189	1080	990
D電池	1150	1022	966
E電池	1144	1011	956
F電池	1177	1068	973
G電池	1170	1062	977
H電池	1172	1067	970
I電池	1169	1065	971
J電池	1174	1058	968
K電池	1178	1064	963
L電池	1189	1055	961
M電池	1155	924	751
N電池	1160	986	812
O電池	1180	1060	965
P電池	1183	1063	973
Q電池	1130	920	740
R電池	1166	1014	898
S電池	1173	1009	889
T電池	1159	989	869

## Drawings

【図1】

[Figure 1]



## 【手続補正書】【提出日】

平成 5 年 2 月 5 日

1993 February 5 days

## 【手続補正 1】【補正対象書類名】

明細書

specification

## 【補正対象項目名】

0006

0006

## 【補正方法】

変更

Modification

## 【補正内容】

【0006】

[0006]

【実施例】本発明の水素吸蔵電極並びにその製造法の実施例を次に説明する。

hydrogen intercalation electrode of {Working Example } this invention and Working Example of production method are explained next.

本発明の水素吸蔵電極の製造に用いられる水

MmN i based alloy in addition it is good being something

素吸蔵合金としては、MmNi 系合金その他公知の各種の合金組成のもので良い。

該合金の配合量が 42vol.%未満であるときは、所定の容量が得られず、84vol.%を越える場合は、結着材、導電材等の量が相対的に減り、合金粒子の保持が不十分となり、導電性も低下し、所定の電極が得られない。

結着材として使用する特にポリフッ化ビニリデン (PVdF) は、耐アルカリ性であり、而も加熱温度が約 160~約 200 deg C と低くてすみ、熔融温度が 350 deg C 前後と非常に高い加熱温度と特別の処理炉を要求するポリテトラフルオロエチレン (PTFE) に比し有利である。

かかる結着材粉末粒子の相互の結着により、合金粒子相互を強固に結着し、而も合金体積の膨脹収縮に対応する追従性を有する結着ネットワークを生成する点で有利である。

加熱温度が約 160 deg C より低い場合は、結着材粒子は互いに結着せず、合金粒子を充分に保持できない。

約 200 deg C より高い場合は、その合金表面の不活性化が起こり易く好ましくない。

導電材としては、カーボニルニッケル粉末など電気伝導性の良いものが好ましく、その平均粒径は、後記に明らかなように、1.3  $\mu$ m より大きい場合は、合金粒子間に侵入し難く、合金表面を良好に被覆し難く、電極の利用率が低下する。

増粘材は、スラリー状混合物を作製する場合には必要であり、その材料としては CMC、MC、PVA など公知の任意の種類のもので使用できる。

かくして、所望の水素吸蔵合金粉末、PVdF 粉末、CMC などの増粘材を適当な量の水または有機溶剤と共に混合した所定の粘性をもつスラリーを調製し、これをニッケル多孔シートなどの導電多孔基板の両面に適当な厚さに塗布し、乾燥し、圧延し、その電極成形体を作製した後、これを加熱炉に入れ、真空中または窒素などの不活性ガス雰囲気中で、約 160~約 200 deg C の温度で所要時間加熱して、残存気孔は 10~30vol.%をもつ本発明の水素吸蔵電極を製造する。

of various alloy composition of public knowledge as hydrogen storage alloy which is used for the production of hydrogen intercalation electrode of this invention.

When compounded amount of said alloy is under 42 vol%, predetermined capacity is not acquired, when it exceeds 84 vol%, binder, conductor or other quantity decreases relatively, retention of alloy particle becomes unsatisfactory, also electrical conductivity decreases, predetermined electrode is not acquired.

Especially polyvinylidene fluoride (PVdF) which you use as binder, with alkali resistance, while heating temperature approximately 160 - approximately 200 deg C may be below, melt temperature approximately 350 deg C and compares to polytetrafluoroethylene (PTFE) which requires extremely high heating temperature and special treatment furnace and it is profitable.

With mutual binding of this binder powder particle, alloy interparticle binding is made firm, it is profitable in point which forms binding network which possesses conforming behavior where also while corresponds to expansion and contraction of alloy volume.

When heating temperature is lower than approximately 160 deg C, binder particle does not do binding mutually, cannot keep alloy particle in satisfactory.

Approximately when it is higher than 200 deg C, inactivation of alloy surface to happen is not desirable easily.

As conductor, those where such as carbonyl nickel powder electrical conductivity is good are desirable, average particle diameter, in order to be clear in postscript, when it is larger than 1.3  $\mu$ m, is difficult to invade between alloy particle, satisfactorily sheath to do alloy surface is difficult, utilization factor of electrode decreases.

When slurry mixture is produced, being necessary, those of kind of the option of public knowledge such as CMC, MC, PVA can use thickener, as material.

This way, to manufacture slurry which has predetermined viscosity which with the water or organic solvent of suitable quantity mixes desired hydrogen-intercalating alloy powder, PVdF powder, CMC or other thickener this in both surfaces of the nickel porous sheet or other conduction porous substrate application do in suitable thickness, dry, rolling do, after producing molded electrode, to insert this in furnace, in vacuum or in nitrogen or other inert gas atmosphere, Approximately 160 - Approximately time required heating with temperature of 200 deg C, remains air hole produces hydrogen intercalation electrode of this invention which has 10 - 30 vol%.

JP1994044964A

1994-2-18

残存気孔 10vol.%未満の場合は、電極のガス吸収が悪くなり、30vol.%を越える場合は、活物質の脱落が生じ易くなり、高い容量が出ない。

When it is under remains air hole 10 vol%, gas absorption of electrode is badeither, when it exceeds 30 vol%, capacity which flaking of the active substance is easy to occur or, is high does not come out.

【手続補正2】【補正対象書類名】

明細書

specification

【補正対象項目名】

0010

0010

【補正方法】

変更

Modification

【補正内容】

【0010】これら A~T 電池について、下記のように充放電サイクル試験、内圧試験、率別放電試験を行った。

{0010} Concerning these A~Tbattery, as description below charge-discharge cycle test、 internal pressure it tested and discharge test classified by ratio.

A~T 電池は、定格 AA-Type の 1100mAh とする。

A~Tbattery makes 1,100 mAh of rating AA-Type.

【手続補正3】【補正対象書類名】

明細書

specification

【補正対象項目名】

0015

0015

【補正方法】

変更

Modification

【補正内容】

【0015】表 3 から明らかなように、A~K 電池は L~T 電池に比し、放電電流を大きくしても、その放電特性の低下率は小さく、良好な放電特性を維持することが分かる。

As been clear from {0015} Table 3 , it compares A~Kbattery to L~Tbattery,enlarges discharge current, decrease of discharge property is small, maintains thesatisfactory discharge property understands .

【手続補正4】【補正対象書類名】

明細書

specification

【補正対象項目名】

0017

0017

【補正方法】

変更

Modification

【補正内容】

【0017】

[0017]

【発明の効果】このように本発明によるときは、水素吸蔵電極を水素吸蔵合金 42~84vol.%、PVdF 結着材 3~13vol.%、平均粒径 1.3  $\mu$ m 以下の導電材 3~15vol.%、残存気孔 10~30vol.%で構成し、その製造において、その電極成形体を約 160~約 200 deg C で真空中又は不活性ガス雰囲気中で熱処理するときは、比較的製造容易且つ安価で而も充放電サイクル寿命、放電特性の優れた電池容量低下の小さいアルカリ密閉蓄電池用負極をもたらす。

{Effect of Invention} This way when with this invention hydrogen intercalation electrode configuration it does time, with conductor 3~15 vol%, remains air hole 10~30 vol% of hydrogen storage alloy 42~84 vol%, PVdF binder 3~13 vol%, average particle diameter 1.3  $\mu$ m or less, molded electrode approximately with 160 - approximately 200 deg C thermal processing doing in vacuum or in inert gas atmosphere at time of producing, Relatively negative electrode for alkali airtightness storage battery where battery capacity decrease where 而 charge-discharge cycle lifetime, discharge property is superior in production easy and the inexpensive is small is brought.

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX  
 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX  
 XXXXXXXXXXXXXXX

### 【手続補正書】【提出日】

平成 5 年 6 月 3 日

1993 June 3 days

### 【手続補正 1】【補正対象書類名】

明細書

specification

### 【補正対象項目名】

0011

0011

### 【補正方法】

変更

Modification

### 【補正内容】

【0011】1) 充放電サイクル試験: 充放電サイクル試験は、1100mA で 75 分充電し、終止電圧を 1V として 1100mA で放電した。

{0011} 1) 75 min it charged charge-discharge cycle test: charge-discharge cycle test, with 1,100 mA, it discharged with 1,100 mA with end voltage as 1 V.

温度は室温とした。

temperature made room temperature.

その結果を図 1 に示す。

Result is shown in Figure 1.

図 1 から明らかなように、A~K 電池は、充放電サイクルの進行に伴い、その容量低下は極めて小さかったが、これに対し、L~T 電池では、容量低下が増大した。

As been clear from Figure 1, A~K battery capacity decrease quite was small attendant upon advance of charge-discharge cycle, but with L~T battery, capacity decrease increased vis-a-vis this.

この原因は、表 1 に徴し明らかなように、L 電池の負極 L のように結着材の配合量が少なすぎたり、R 電池の負極 R や、S 電池の負極 S のように、結着材の配合量は充分であっても、PVdF でなく、加熱溶融された PE や未加熱の繊維化された PTFE では、水素吸蔵合金の微粉化により合金粉の電極からの脱落が容易に起こり、電極の機械的強度及び導電性の低下をもたらすことによると考えられ、また逆に、M 電池の負極 M の如く、結着材の配合量が多すぎると負極の分

Collection/symbol it does this cause, in Table 1 and way it is clear, like negative electrode L of L battery compounded amount of binder is too little, like negative electrode S of negative electrode R and S battery of R battery, as for compounded amount of binder even with satisfactory, not to be a PVdF, the heating and melting fibrillation of PE and unheated which are done with the PTFE which is done, As though flaking from electrode of alloy powder happens easily with fine powdering of hydrogen storage alloy, is thought with mechanical strength of electrode and the thing which

極特性が悪くなり、又利用率も低下すると考えられ、L 電池の負極 L の如く、導電材が少なすぎる場合は、導電性が悪く、利用命が低下し、逆に O 電池の負極 O の如く導電材が多すぎる場合は、これに比例して効果が更に向上することが認められず、何故か、サイクル寿命の低下をもたらし、また P 電池の負極 P の如く残存気孔が著しく低い場合は、ガス吸収性に劣り、良好な充放電特性を維持できず容易に劣化するものと考えられ、逆に Q 電池の負極 Q の如く、残存気孔が高すぎると、合金の脱落が生じ易く、急激に利用率が低下する傾向があり、T 電池の負極 T の如く、同じ配合比率でも、導電材の粒径が大きすぎると、導電性に悪影響を及ぼし利用率が低下する傾向があると考えられる。

これに対し、A~K 電池の負極 A~K の如き水素吸蔵合金、結着材、導電材組成比及び残存気孔の比率であり、且つ結着材として PVdF を使用し、導電材の平均粒径が  $1.3\mu\text{m}$  であり、且つ熱処理された場合は、結着材の溶融粒子相互の結着により生成するネットワークが、合金の微粉化による脱落を抑え、且つ電極の機械的強度の増大をもたらし、導電材の微粒子は合金粒子の表面にメッキのように付着して良好な導電性による良好な利用率をもたらし、その残存気孔の比率は、良好なガス吸収性、電極中への電解液の良好な浸透拡散と、これに伴い良好な水素の吸蔵・放出をもたらし、その結果、図 1 のように、充放電サイクルの進行によっても容量低下は極めて小さく、初期と殆ど同じ高い容量を維持するものと思われる。

2) 内圧試験: 内圧試験は、充電を 1100mA で 4.5 時間、終止電圧 1V として 220mA で放電した。

温度は 20 deg C とした。

その結果を表 2 に示す。

brings decrease of electrical conductivity, in addition conversely, it is a negative electrode M of M battery, when compounded amount of binder is many, the polarization characteristic of negative electrode becomes bad, as though it is thought in addition that also utilization factor decreases, it is a negative electrode L of L battery, When conductor is too little, as though electrical conductivity is bad, utilization life decreases, it is a negative electrode O of O battery conversely, when conductor is many, being proportionate to this, furthermore it improves not be able to recognize effect, as though why, decrease of cycle lifetime is brought, in addition it is a negative electrode P of P battery, when remains air hole is low considerably, Being inferior to gas absorption characteristic, as though it cannot maintain satisfactory charge-discharge quality and it is thought thing which deteriorates easily, it is a negative electrode Q of Q battery conversely, when there remains air hole is too high, flaking of alloy is easy to occur, as though there is a tendency where utilization factor decreases suddenly, it is a negative electrode T of T battery, even with same mixing ratio, when particle diameter of the conductor is too large, It causes adverse effect to electrical conductivity and it is thought that there is a tendency where utilization factor decreases.

Vis-a-vis this, with ratio of hydrogen storage alloy、binder、conductor composition ratio and remains air hole like negative electrode A~K of A~K battery, PVdF is used at same time as the binder, average particle diameter of conductor is  $1.3\mu\text{m}$ , at same time when thermal processing it is done, network which is formed with molten particle mutual binding of binder, with fine powdering of alloy flaking holding down, At same time to bring increase of mechanical strength of electrode, the microparticle of conductor in surface of alloy particle like plating depositing, to bring satisfactory utilization factor with satisfactory electrical conductivity, as for ratio of remains air hole, satisfactory gas absorption characteristic, satisfactory permeation scattering of electrolyte solution to in electrode attendant and, upon this intercalation-deintercalation of satisfactory hydrogen bringing, As a result, like Figure 1, capacity decrease quite is small even with advance of charge-discharge cycle, as initial stage is thought as thing which the almost maintains same high capacity.

2) internal pressure test: internal pressure test charge with 1,100 mA discharged with 220 mA as 4.5 hours、end voltage 1V.

temperature made 20 deg C.

Result is shown in Table 2.